

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2003-533744  
(P2003-533744A)

(43) 公表日 平成15年11月11日 (2003.11.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークシート (参考)
G 0 3 G	9/107	G 0 3 G 9/10	3 2 1 2 H 0 0 5
	9/113		3 5 4
			3 5 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2001-584954 (P2001-584954)  
 (86) (22) 出願日 平成13年5月11日 (2001.5.11)  
 (85) 翻訳文提出日 平成14年1月17日 (2002.1.17)  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 0 1 / 1 5 4 2 1  
 (87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 8 8 6 2 2  
 (87) 国際公開日 平成13年11月22日 (2001.11.22)  
 (31) 優先権主張番号 0 9 / 5 7 2 , 9 8 8  
 (32) 優先日 平成12年5月17日 (2000.5.17)  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ハイデルベルグ・デジタル・エル・エ  
 ル・シー  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14624  
 ロチェスター、マニトウ・ロード 2800  
 (72) 発明者 バトリック・エム・ランバート  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14617  
 ロチェスター、ビルトモア・ドライブ  
 28  
 (74) 代理人 弁理士 大島 正孝  
 Fターム (参考) 2H005 BA02 BA06 CA02 CA11 CA12  
 CB04 EA02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気キャリア粒子

(57) 【要約】

単相六方結晶構造に導入されたときに、 $n$  が 4、5 または 6 であるという式  $M^{n+}$  で表される多価イオンを生成する少なくとも 1 種類の金属によってドーパされた単相六方結晶構造を有する導電性硬質磁気キャリア粒子を開示する。これらのキャリア粒子は、エレクトログラフ処理において静電潜像パターンを現像するための現像剤を調製するのに有用である。さらに、このようなキャリア粒子をエレクトログラフ処理において用いるための方法も開示する。このようなキャリアは、エレクトログラフ処理の現像効率、すなわち速度、が向上するくらいに電気伝導度を表示することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 単相六方結晶構造に導入されたときに、 $n$ が少なくとも4の整数である式 $M^n$ で表される多価イオンを生成する少なくとも1種類の金属によってドーピングされた前記単相六方結晶構造を有する硬質磁気材料から成る静電潜像の現像に用いられるキャリア粒子。

【請求項2】 磁氣的に飽和したときに少なくとも約300エルステッドの飽和保磁力と、1,000エルステッドの印加フィールドにおいて少なくとも約20EMU/gmキャリアの誘導磁気モーメントとを示す、請求項1に記載のキャリア粒子。

【請求項3】 樹脂層で表面が覆われている、請求項1に記載のキャリア粒子。

【請求項4】 前記層が不連続である、請求項3に記載のキャリア粒子。

【請求項5】 前記樹脂が、ポリフッ化ビニリデンとポリメチルメタクリレートとの混合物である、請求項3に記載のキャリア粒子。

【請求項6】 前記樹脂がシリコーン樹脂である、請求項3に記載のキャリア粒子。

【請求項7】 前記硬質磁気材料が、ストロンチウムフェライト、バリウムフェライトおよび鉛フェライトからなる群から選択される硬質磁気フェライトである、請求項1に記載のキャリア粒子。

【請求項8】 前記硬質磁気材料がストロンチウムフェライトである、請求項1に記載のキャリア粒子。

【請求項9】  $n$ が4または5である、請求項1に記載のキャリア粒子。

【請求項10】  $n$ が4である、請求項1に記載のキャリア粒子。

【請求項11】 前記少なくとも1種類の金属が、アンチモン、ヒ素、ゲルマニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、ケイ素、タンタル、テルル、スズ、チタン、タングステン、バナジウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載のキャリア粒子。

【請求項12】 前記少なくとも1種類の金属が、ケイ素、ジルコニウム、スズ、チタンおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載

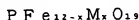
のキャリア粒子。

【請求項13】 前記少なくとも1種類の金属が、前記キャリア粒子の総重量に対して最大で約10重量%の量で存在する、請求項1に記載のキャリア粒子。

。

【請求項14】 帯電したトナー粒子と、それとは逆の極性に帯電した請求項1のキャリア粒子とからなる2成分乾式現像剤組成物を静電像に接触させてなる前記像を現像するための方法。

【請求項15】 単相六方結晶構造を有し、かつ、下記式



ここで、Pは、ストロンチウム、バリウムまたは鉛から選択され、

Mは、アンチモン、ヒ素、ゲルマニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、ケイ素、タンタル、テルル、スズ、チタン、タングステン、バナジウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から選択される少なくとも1種類の金属であり、そして、

xは、約0.6よりも小さい、

によって表される硬質磁気フェライト材料から成る静電潜像の現像に用いられるキャリア粒子。

【請求項16】 磁氣的に飽和したときに少なくとも約300エルステッドの飽和保磁力と、1,000エルステッドの印加フィールドにおいて少なくとも約20EMU/gmの誘導磁気モーメントとを示す、請求項15に記載のキャリア粒子。

【請求項17】 樹脂層で表面が覆われている、請求項15に記載の粒子。

【請求項18】 前記層が不連続である、請求項17に記載のキャリア粒子。

。

【請求項19】 前記樹脂が、ポリフッ化ビニリデンとポリメチルメタクリレートの混合物である、請求項17に記載のキャリア粒子。

【請求項20】 前記樹脂がシリコン樹脂である、請求項17に記載のキャリア粒子。

【請求項21】 Pがストロンチウムである、請求項15に記載のキャリア

粒子。

【請求項22】  $x$  が約0.3よりも小さい、請求項15に記載のキャリア粒子。

【請求項23】 前記少なくとも1種類の金属が、ケイ素、ジルコニウム、スズ、チタンおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項15に記載のキャリア粒子。

【請求項24】 帯電したトナー粒子と、それとは逆の極性に帯電した請求項15のキャリア粒子とからなる2成分乾式現像剤組成物を静電像に接触させて前記像を現像するための方法。

【請求項25】 帯電したトナー粒子および逆の極性に帯電したキャリア粒子との混合物からなる静電潜像の現像に用いられる静電乾式現像剤組成物であつて、前記キャリア粒子は、単相六方結晶構造に導入されたときに、 $n$ が少なくとも4の整数である式 $M^{n+}$ で表される多価イオンを生成する少なくとも1種類の金属によってドーパされた前記単相六方結晶構造を有する硬質磁気材料からなる、前記現像剤組成物。

【請求項26】 前記キャリア粒子が、磁氣的に飽和したときに少なくとも約300エルステッドの飽和保磁力と、1,000エルステッドの印加フィールドにおいて少なくとも約20EMU/gmキャリアの誘導磁気モーメントとを示す、請求項25に記載の現像剤。

【請求項27】 前記キャリア粒子の表面が樹脂層で覆われている、請求項25に記載の現像剤。

【請求項28】 前記層が不連続である、請求項27に記載の現像剤。

【請求項29】 前記樹脂が、ポリフッ化ビニリデンとポリメチルメタクリレートとの混合物である、請求項27に記載の現像剤。

【請求項30】 前記樹脂がシリコン樹脂である、請求項27に記載の現像剤。

【請求項31】 前記硬質磁気材料が、ストロンチウムフェライト、バリウムフェライトおよび鉛フェライトからなる群から選択される硬質磁気フェライトである、請求項25に記載の現像剤。

【請求項32】 前記硬質磁気材料がストロンチウムフェライトである、請求項25に記載の現像剤。

【請求項33】  $n$ が4または5である、請求項25に記載の現像剤。

【請求項34】  $n$ が4である、請求項25に記載の現像剤。

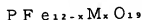
【請求項35】 前記少なくとも1種類の金属が、アンチモン、ヒ素、ゲルマニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、ケイ素、タンタル、テルル、スズ、チタン、タングステン、バナジウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項25に記載の現像剤。

【請求項36】 前記少なくとも1種類の金属が、ケイ素、ジルコニウム、スズ、チタンおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項25に記載の現像剤。

【請求項37】 前記少なくとも1種類の金属が、前記キャリア粒子の総重量に対して最大で約10重量%の量で存在する、請求項25に記載の現像剤。

【請求項38】 帯電したトナー粒子と、それとは逆の極性に帯電した請求項25のキャリア粒子とからなる2成分乾式現像液組成物を静電像に接触させてなる前記像を現像するための方法。

【請求項39】 帯電したトナー粒子および逆の極性に帯電したキャリア粒子との混合物からなる静電潜像の現像に用いられる静電2成分型乾式現像剤組成物であって、前記キャリア粒子は、単相六方結晶構造を有し、かつ、下記式



ここで、 $P$ は、ストロンチウム、バリウムまたは鉛から選択され、

$M$ は、アンチモン、ヒ素、ゲルマニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、ケイ素、タンタル、テルル、スズ、チタン、タングステン、バナジウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から選択される少なくとも1種類の金属であり、そして、

$x$ は、約0.6よりも小さい、

によって表される硬質磁気フェライト材料から成る、前記組成物。

【請求項40】 前記キャリア粒子が、磁氣的に飽和したときに少なくとも約300エルステッドの飽和保磁力と、1,000エルステッドの印加フィールド

ドにおいて少なくとも約20 EMU/gmキャリアの誘導磁気モーメントとを示す、請求項39に記載の現像剤。

【請求項41】 樹脂層で表面が覆われている、請求項39に記載の現像剤

。

【請求項42】 前記層が不連続である、請求項41に記載の現像剤。

【請求項43】 前記樹脂が、ポリフッ化ビニリデンとポリメチルメタクリレートとの混合物である、請求項41に記載の現像剤。

【請求項44】 前記樹脂がシリコン樹脂である、請求項41に記載の現像剤。

【請求項45】 Pがストロンチウムである、請求項39に記載の現像剤。

【請求項46】 xが約0.3よりも小さい、請求項39に記載の現像剤。

【請求項47】 前記少なくとも1種類の金属が、ケイ素、ジルコニウム、スズ、チタンおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項39に記載の現像剤。

【請求項48】 帯電したトナー粒子およびそれとは逆の極性に帯電した請求項39のキャリア粒子とからなる2成分乾式現像液組成物を静電像に接触させて前記像を現像するための方法。

【請求項49】 バインダーと、単相六方結晶構造中に導入されたときに、nが少なくとも4の整数である式 $M^{n+}$ で表される多価イオンを生成する少なくとも1種類の金属によってドーブされた前記結晶構造を有する硬質磁気材料との複合物から成る、静電潜像の現像に用いられる静電単成分型乾式現像剤。

【請求項50】 前記磁気材料が、磁氣的に飽和したときに少なくとも約3000エルステッドの飽和保磁力と、1,000エルステッドの印加フィールドにおいて少なくとも約20 EMU/gmの誘導磁気モーメントとを示す、請求項49に記載の現像剤。

【請求項51】 前記硬質磁気材料がストロンチウムフェライトである、請求項49に記載の現像剤。

【請求項52】 前記少なくとも1種類の金属が、アンチモン、ヒ素、ゲルマニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、ケイ素、タンタル、テルル、スズ

、チタン、タングステン、バナジウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項49に記載の現像剤。

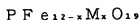
【請求項53】 前記少なくとも1種類の金属が、ケイ素、ジルコニウム、スズ、チタンおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項49に記載の現像剤。

【請求項54】  $n$ が4または5である、請求項49に記載の現像剤。

【請求項55】  $n$ が4である、請求項49に記載の現像剤。

【請求項56】 帯電したトナー粒子と、それとは逆の極性に帯電した請求項49のキャリア粒子とからなる単成分乾式現像液組成物を静電像に接触させて前記像を現像するための方法。

【請求項57】 バインダーと、単相六方結晶構造を有し、かつ、下記式



ここで、Pは、ストロンチウム、バリウムまたは鉛から選択され、

Mは、アンチモン、ヒ素、ゲルマニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、ケイ素、タンタル、テルル、スズ、チタン、タングステン、バナジウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から選択される少なくとも1種類の金属であり、そして、

$x$ は、約0.6よりも小さい、

によって表される硬質磁気材料との複合物から成る、静電潜像の現像に用いられる静電単成分型乾式現像剤。

【請求項58】 前記磁気材料が、磁的に飽和したときに少なくとも約300エルステッドの飽和保磁力と、1,000エルステッドの印加フィールドにおいて少なくとも約20EMU/gmキャリアの誘導磁気モーメントとを示す、請求項57に記載の現像剤。

【請求項59】 前記硬質磁気材料がストロンチウムフェライトである、請求項57に記載の現像剤。

【請求項60】  $x$ が約0.3よりも小さい、請求項57に記載の現像剤。

【請求項61】 前記少なくとも1種類の金属が、ケイ素、ジルコニウム、スズ、チタンおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項57に記載

載の現像剤。

【請求項62】 帯電したトナー粒子およびそれとは逆の極性に帯電した請求項57のキャリア粒子とからなる単成分乾式現像剤組成物を静電像に接触させて前記像を現像するための方法。



## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 関連出願との相互参照

「磁気キャリア粒子」というタイトルの、2000年5月17日に出願された米国特許第09/572,989号（代理人事件整理番号：10034-2）および「エレクトログラフ処理において硬質磁気キャリアを用いるための方法」というタイトルの、2000年5月17日に出願された米国特許第60/204,941号（代理人事件整理番号：10034-3P）が留意される。これらの開示内容のすべてが本明細書に引用される。

【0002】

## 発明の背景

本発明はエレクトログラフイーに関するものであり、さらに詳しくは、磁気キャリア粒子および静電荷像を乾式現像するための現像剤に関するものである。

【0003】

エレクトログラフイーにおいて、静電荷像は、誘電体の表面、一般には光導電性の記録部品の表面上に形成される。一般に、この像の現像は、この像と、トナーとして知られる着色された樹脂粒子とキャリアとして知られる磁氣的に引き寄せることができる粒子との混合物からなる2成分現像剤を接触させることによって行われる。キャリア粒子は、非磁性トナー粒子が衝突することによって静電像の電荷とは逆の摩擦電荷を得ることができる部位として作用する。静電像と現像剤混合物が接触している間に、前記帯電像に伴うかなり強い静電力によって（摩擦電気力によって）元々くっ付いていたキャリア粒子からトナー粒子が引き剥がされる。このようにしてトナー粒子が静電像に付着することによって静電像が見えるようになる。

【0004】

内部に磁気コアが設置された非磁性材料製の円筒形スリーブからなる磁気アブリケータによって前記類の現像剤組成物を静電画像に印加することが一般に知られている。前記コアは、通常、N極向きとS極向きの磁場が交互にあるようにコア表面の周りに配置される、複数の平行な磁気ストリップからなる。これらの磁

場は、前記スリーブを通じて、放射状に広がっており、前記現像剤組成物をスリーブの外面に引き付けることによって、当該技術分野において一般に「ブラシ状ナップ (brushed nap)」と呼ばれるものを形成する役割を果たす。前記円筒形スリーブおよび前記磁気コアの片方または両方が互いを基準にして回転することによって、前記現像剤が供給タンクから現像される静電像と接触する位置まで送られる。現像後、トナーが離れたキャリア粒子は上記タンクへと戻り、トナーを補給する。

#### 【0005】

これまでは、トナー粒子を静電像まで運ぶために軟質磁気材料製のキャリア粒子が用いられていた。米国特許第4,546,060号、4,473,029号および5,376,492号には、キャリア粒子としての硬質磁気材料の使用およびそのような硬質磁気キャリア粒子を用いて静電像を現像するための装置が教示されている。前記特許の教示は、すべて本願明細書に引用される。これらの特許では、キャリア粒子が、磁的に飽和したときに少なくとも300エルステッドの飽和保磁力と、1,000エルステッドの印加磁気フィールドにおいて少なくとも20EMU/gmの誘導磁気モーメントとを示す硬質磁気材料からなることが必要とされる。磁気材料を指す場合の「硬質」および「軟質」という用語は、1972年にアディソン・ウェスレイ出版社によって出版されたビー・ディー・クリティによる「磁気材料への入門」の18ページに示されているような一般に受け入れられている意味を有する。これらの硬質磁気キャリア材料は、画像の現像状態が良好なままで現像速度が著しく速くなるという点で、軟質磁気キャリア粒子を使用するよりもずっと進歩している。軟質磁気キャリア粒子を用いた場合の最高速度の4倍の速度まで実証されている。

#### 【0006】

前述の特許で教示されている方法において、前記現像剤が前記スリーブの外面上に存在する状態で前記スリーブ内の多重極磁気コアが高速回転することによって、前記現像剤は現像される静電像と基本的に同じ速度で同じ方向に移動する。前記スリーブ上の急速な極遷移は、キャリアの高い飽和保磁力のために、キャリアによって機械的に抵抗される。(トナー粒子がキャリア粒子の表面上に存在す

る状態の) キャリアのブラッシュドナップがスリーブ上で急速に「反転」することによって、回転する磁気コアによって課される磁場の反転に合わさるようになり、その結果、光導電体上の静電像に接触または近接している現像領域内をスリーブ上のトナーと一緒に移動することになる。そのような工程をさらに説明するために米国特許第4, 531, 832号を参照されたい。前記特許の教示も、すべて本願明細書に引用される。

#### 【0007】

前記急速な極遷移は、例えば2, 000回転/分(rpm)の速度で前記磁気コアが回転するとき前記スリーブ表面上で最大で毎秒600回起こり、現像剤が前記現像領域を通過するとき現像剤に非常に活発で激しい動きをさせる。この激しい動作は、絶えずトナーをスリーブの表面からナップの外側へと再循環させて現像のためのトナーを供給する。また、この反転動作によって真新しいトナー粒子が前記像に絶えず供給されることになる。前述の特許に記載されているように、この方法は、比較的速い現像速度で高密度で高品質の像を提供する。

#### 【0008】

前述の米国特許は、その中に記載される性質を有するすべての硬質磁気材料を包括するが、米国特許第3, 716, 630号に記載されているような、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ およびMがバリウム、ストロンチウムまたは鉛であるという式 $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ で表される磁気フェライトの如きバリウムおよび/またはストロンチウムの化合物である硬質磁気フェライトを好ましいとする。これらの硬質フェライトキャリア材料によって静電複写装置で行われる現像の速度は実質的に上がるが、このような装置のユーザーの多くはそれ以上の現像速度を求めており、そのため、キャリアと現像処理のさらなる改善が期待されている。

#### 【0009】

米国特許第4, 764, 445号には、約1~約5重量%のランタンを含有する、電子写真現像用途のための硬質磁気フェライトキャリア粒子が開示されている。この特許で述べられているように、慣用の硬質磁気フェライト材料を用いたエレクトログラフ処理における現像の速度は、軟質磁気キャリアを用いる方法の如き他の手法を用いた方法よりは速いが、このようなフェライト材料の固有抵抗

によって制限されている。前記特許には、硬質磁気フェライト結晶構造にランタンを開示されている量で添加すると、より導電性の高い磁気フェライト粒子が得られ、現像効率および／または現像速度が高まることが開示されている。

#### 【0010】

さらに、導電性のキャリア粒子を製造するための方法も提案されている。例えば、米国特許第4,855,206号には、ネオジウム、プラセオジウム、サマリウム、ユウロビウム若しくはこれらの混合物またはこれらの元素の1つ以上とランタンとの混合物を硬質磁気フェライト材料に添加することによって導電性を高めることが開示されている。米国特許第5,795,692号には、亜鉛蒸気と磁気酸化物との反応生成物である亜鉛金属の層で被覆されていると言われている磁気酸化物コアを有する導電性キャリア組成物が開示されている。

#### 【0011】

エレクトログラフ処理での使用が提案されている他のキャリアとして、米国特許第4,855,205号、5,061,586号、5,104,761号、5,106,714号、5,190,841号および5,190,842号に教示されている多相フェライト組成物が挙げられる。

#### 【0012】

米国特許第5,268,249号には、Mがストロンチウムまたはバリウムであり、Meがニッケル、コバルト、銅、亜鉛、マンガン、マグネシウムまたは鉄から選択される二価の遷移金属であるという式  $MFe_1Me_2O_{27}$  で表される単相のW型六方結晶構造を有する磁気キャリア粒子が開示されている。

#### 【0013】

上記キャリアの一部は、これまで静電像の現像に用いられてきた慣用の硬質磁気材料に比べて導電性を高めたかもしれないが、多くの場合、キャリアの導電性が非常に高いので、結像に関する問題は像に付着するキャリアが原因となる。明らかにではないが、キャリアの導電性があるレベルにあるときにナップ上のキャリアとシェルの間の電荷の流れが促進され、これにより、キャリアの電荷の反転が誘発されると共に、キャリア粒子を像に静電的に付着させること、以下「イメージキャリアピッキングアップ」または「I-CPU」と呼ぶ、ができると信じられ

ている。I-CPUの存在は演色 (color rendition) と画質に影響を与えることがある。

#### 【0014】

理解されるように、静電潜像を現像するためのエレクトログラフ処理において用いることのできる新規なキャリアを開発することが望まれる。さらに、これまでそのような処理に用いられてきた慣用の磁気材料よりも高い導電性を示すことができ、現像効率を高めるだけでなく、好ましくはI-CPUも低減されたキャリアが開発されることも望まれる。

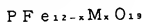
#### 【0015】

発明の開示

上記目的および利点は本発明によって達成される。本発明は、ある態様では、単相六方結晶構造を有する硬質磁気材料からなる、静電潜像を現像するのに用いられるキャリア粒子に関する。前記硬質磁気材料は、前記結晶構造に導入されたときに、 $n$ が少なくとも4の整数である式 $M^{n+}$ で表される多価イオンを生成する少なくとも1種類の金属によってドーピングされる。

#### 【0016】

別の態様では、本発明は、単相六方結晶構造を有し、かつ、下記式



ここで、 $P$ は、ストロンチウム、バリウムまたは鉛から選択され、 $M$ は、アンチモン、ヒ素、ゲルマニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、ケイ素、タンタル、テルル、スズ、チタン、タングステン、バナジウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から選択される少なくとも1種類の金属であり、そして、

$x$ は、約0.6よりも小さい、

によって表される硬質磁気フェライト材料から成る静電潜像を現像するのに用いられるキャリア粒子に関する。

#### 【0017】

別の態様では、本発明は、コピーの画質を失わずに高速にコピーする用途に好適な2成分型エレクトログラフ現像剤を検討する。前記現像剤は、前述のように

、帯電したトナー粒子と、それとは逆の極性に帯電したキャリア粒子とからなる

。

# 【0018】

さらに、本発明は、前述の硬質磁気材料からなる単成分現像剤も検討する。

# 【0019】

さらに別の態様では、本発明は、前述の2成分または単成分現像剤を用いることによって光導電性の表面上で静電像を現像するための方法に関する。

# 【0020】

本発明の詳細な説明

開示内容が本願明細書に引用されている米国特許第4,546,060号および4,473,029号に関連して前述したように、「硬質」磁気材料をキャリア粒子として用いると、「軟質」磁気粒子から成るキャリア粒子と比べて、現像速度が飛躍的に速くなる。これらの特許に開示されている好ましいフェライト材料には、Mがバリウム、ストロンチウムまたは鉛であるという式 $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ で表されるバリウムフェライト、ストロンチウムフェライトおよび鉛フェライトが包含される。これらの材料は単相の六方構造を有する。現像が行われる速度は従来の技術よりもはるかに速くなるが、それらは、前記現像方法を実施するのに必要な磁気特性を有する前述のフェライト材料の固有抵抗によって制限される。キャリア粒子の固有抵抗が、用いられ得る現像速度に対して直接影響を与えることは一般に知られている。

# 【0021】

従来技術では一般に現像速度と呼ばれているが、もっと意味のある用語とは「現像効率」である。磁気ブラシ現像システムの場合、現像効率は、現像される画像領域内の光レセプターの現像前と現像後の電位差を、現像前の光レセプターとブラシの電位差で割ったものを100倍したものであると定義される。例えば、帯電領域現像システムの場合、光レセプターフィルムの電圧が-250ボルトで磁気ブラシが-50ボルトである場合、現像前の電位差は-200ボルトである。現像中に正に帯電したトナー粒子が付着することによって画像領域内のフィルム電圧が-150ボルトまで100ボルト減った場合、現像効率は、(-100

ボルト／ $-200$ ボルト)  $\times 100$  となり、 $50\%$ の現像効率が得られる。現像剤材料の効率が高くなるにつれて、静電複写法で用いられる各種パラメータが前記効率の変化に応じて変わることがあることは容易に理解できる。例えば、前記効率が高くなるにつれて、効率が低いときに行われていたように、現像前の電圧差を下げることによって同じ量のトナーを画像領域に付着させることができる。静電潜像を光レセプターフィルムに付与するのに用いられる露光エネルギーレベルについても同じことが言える。前記効率が高くなるにつれて、同じ条件下においてより短い時間内でより多くのトナーを付着するようになるので、前記方法の現像工程の速度を高めることができる。このように、現像効率の向上によって前記静電法に用いられる各種パラメータの再最適化が可能になるので、エネルギーと時間が節約される。

#### 【0022】

フェライトキャリアを用いたときの現像効率は、フェライト材料自身の固有抵抗によって制限される。例えば、これらの材料の固有抵抗は約  $1 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$  であるため、最高効率は約  $50\%$  である。しかしながら、元の画像の高品質のコピーを得るには、前記粒子の導電性も高めながら高い磁気特性、すなわち、磁氣的に飽和したときに少なくとも約  $300$  エルステッドの飽和保磁力と、 $1,000$  エルステッドの印加フィールドにおいて少なくとも約  $20 \text{ EMU/gm}$  の誘導磁気モーメントとを維持することが必要である。さらに、最少量の  $I\text{-CPU}$  で高品質の画像を得るには、フェライトキャリアの固有抵抗を約  $1 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$  ~ 約  $1 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  の値に保つことが好ましく、約  $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$  ~ 約  $1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$  の値に保つことがさらに好ましい。

#### 【0023】

本発明は、 $n$  が少なくとも  $4$  の整数、すなわち  $4$ 、 $5$  または  $6$  である式  $M^n$  に対応する少なくとも  $1$  種類の有効量の多価金属イオンを、六方結晶構造を有する硬質磁気フェライト材料の結晶格子に置換導入することによって、望ましい磁気特性を維持しながら前記材料の固有抵抗を下げることを検討する。従って、硬質六方フェライト材料の固有抵抗は約  $1 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$  から約  $1 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  まで下げることができ、また、前記固有抵抗は、前記フェライト材料の高い磁気特

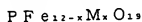
性に影響を与えずにI-CPUを抑制するために、前段落で指定された範囲まで下げられることが好ましい。

# 【0024】

理論に縛られたくはないが、置換されるカチオンの大きさと電荷を考慮すると、フェライト材料の固有抵抗が下がる仕組みは、副格子または六方フェライト格子の格子間での $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ の置換によるというよりはむしろ、六方フェライト結晶構造の鉄格子への上記多価金属イオンの置換導入によるものと信じられている。そうする際に、 $\text{M}^{n+}$ 多価金属イオン置換基は、3価の鉄( $\text{Fe}^{3+}$ )の格子に荷電補償、すなわち、2価の鉄( $\text{Fe}^{2+}$ )のカチオンの形態を強いる。このようにして生じた $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 電荷対によって半導電性の電子経路が与えられ、より導電性の高いフェライト組成物が得られる。

# 【0025】

好ましい実施態様において、 $\text{M}^{n+}$ 多価金属イオンでドーブされた硬質磁気フェライト材料は下記式



ここで、Pは、ストロンチウム、バリウムまたは鉛から選択され、Mは、アンチモン、ヒ素、ゲルマニウム、ハフニウム、モリブデン、ニオブ、ケイ素、タンタル、テルル、スズ、チタン、タングステン、バナジウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物の少なくとも1種類から選択され、そして、xは約0.6よりも小さい、

で表すことができる。特に好ましい実施態様においては、Pはストロンチウムかバリウムのいずれかから選択され、コスト、磁気特性および環境問題の点からストロンチウムであることがさらに好ましい。Mは、主としてコストおよび入手のし易さの点からケイ素、ジルコニウム、スズまたはチタンから選択されることが好ましい。用いられる多価金属イオンの量は、I-CPUに対する懸念から、約0.3よりも小さい値のxが得られるのに十分であることが好ましく、約0.2よりも小さい値のxが得られるのに十分であることがさらに好ましい。多価金属イオンが0.6よりも多い量で用いられる場合、それよりも少ない量の多価金属イオンを含有しているフェライトと比べて、導電性が大幅に向上するわけではな



い。本発明の硬質磁気フェライトに関連するさらなる利点とは、フェライト材料への多価金属イオンのドーピングを比較的軽くすることによって、以下の実施例37~40および本願明細書と同日に出願され、かつ、以前は本願明細書に引用されていた同時係属出願中の米国特許出願番号60/204,941（代理人事件整理番号：10034-3P）に示されるように、現像効率が大幅に向上することが分かるということである。さらに、そのような硬質磁気材料の調製に関して、そのような金属イオンの鉄格子への置換導入は、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ または $\text{Pb}^{2+}$ 副格子への置換導入よりも処理の点で有利であると信じられている。

### 【0026】

硬質磁気材料に置換導入される $\text{M}^{n+}$ 多価金属イオンの量に関して、置換量は、導電性を少なくとも約1桁分高める、すなわち固有抵抗を少なくとも約 $1 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ 低減させるのに十分であるべきである。好ましくは、前述のx値の観点から言えば、置換される金属の量は、約0.01~約0.6のx値が得られるのに十分であるべきであり、約0.02~約0.3未満のx値が得られるのに十分である量が用いられることが好ましく、約0.03~約0.2未満のx値が得られるのに十分である量が用いられることがさらに好ましい。結晶格子に置換導入される $\text{M}^{n+}$ 多価金属イオンの量は、得られる構造が実質的に単相六方結晶構造からなるように制限されることが好ましい。用いられる $\text{M}^{n+}$ 多価金属イオンの量は、フェライト粒子を調製するのに用いられる $\text{M}^{n+}$ 多価金属イオンと焼結条件とにある程度依存して変動してもよいが、 $\text{M}^{n+}$ 多価金属イオンは、最大でフェライト材料の約10重量%の量で一般に添加することができ、その範囲内の量でも、現像液のナップを現像剤装置のスリーブにしっかりと密着させるのに十分な高い磁気特性を保つことができる。 $\text{M}^{n+}$ 多価金属イオンの添加量が上記範囲を超えると、 $\text{PO}/\text{MO}_{n/2}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相図にさらなる相が形成されることがある。そのようなさらなる相が少量、すなわち、好ましくはキャリアの総重量に対して50重量%未満の量、で存在していても、前述のような置換された六方結晶構造の有益な特性に悪影響を与えることはない。

### 【0027】

広義には硬質磁気材料、詳しくは硬質六方結晶構造フェライト（ $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ ま

たはPb)、の調製は文献に詳しく記録されている。前記硬質磁気粒子を調製するのに、米国特許第3,716,630号、4,623,603号および4,042,518号(これらの教示は、すべて本願明細書に引用される);欧州特許出願第0086445号;“スプレー乾燥” ケイ・マスターズ、レオナード・ヒル ブックス、ロンドン、502-509頁および“強磁性材料” 3巻 イー・ビー・ウォルフアース編集、ノース ホランド出版社、アムステルダム、ニューヨーク、オックスフォード 315頁 以降(これらの教示も本願明細書に引用される)に記載されている方法の如きあらゆる好適な方法を用いることができる。

#### [0028]

前述のように結晶格子に置換導入された多価金属イオンを少なくとも1つ含有している硬質磁気材料は、前記金属イオンが前記結晶構造にドーブされるように前記多価金属イオンの源を調合物に添加することによって、前段落で説明したようにして調製することができる。例えば、調製される硬質磁気材料が、約1~約5重量%の多価金属イオンをその酸化物または酸化物前駆体の形態で含有している硬質磁気ストロンチウムフェライトである場合、約8~12部の $\text{SrCO}_3$ 、約1~5部の前記金属イオンの源および85~90部の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を、分散剤ポリマー、アラビアゴムおよび溶媒である水と混合してスラリーを形成する。このスラリーを噴霧乾燥させて溶媒を取り除き、得られた未加工のビーズを酸化環境において約1,100℃~約1,300℃で焼成することによって、前述の所望の硬質磁気材料が形成される。その後、得られた硬質磁気材料を解凝集することによって、キャリア粒子として一般に必要とされる粒径、すなわち、約100μm未満、好ましくは約3~65μmの粒径を有する成分キャリアビーズ粒子が得られる。そして、得られたキャリア粒子は、永久磁気ヒステリシス行動を誘導するのに十分な強度の印加磁気フィールドに曝されることによって永久的に磁化される。

#### [0029]

本発明は、2種類のキャリア粒子からなる。これらのキャリアの一方は、少なくとも1種類の多価金属イオンでドーブされ、かつ、前述のような必要な飽和保

磁力と誘導磁気モーメントとを示す、バインダーを含有しない磁気粒子状硬質磁気材料からなる。この類のキャリアが好ましい。

#### 【0030】

もう一方は不均質であり、バインダー（マトリックスとも呼ばれる）と、必要な飽和保磁力と誘導磁気モーメントとを示す磁気材料との複合物からなる。本願明細書において前述の硬質磁気材料は、個別の微粒子としてバインダー中に分散される、しかしながら、当業者らが周知のように用いられるバインダーは、例えば米国特許第5,256,513号に記載されているようにポリスチレンのようないソニル樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロン樹脂およびポリオレフィン樹脂の如きポリマーバインダーの場合のように、本質的に抵抗が高い可能性がある。従って、磁気材料の導電性の低下は、選択されたバインダーの固有抵抗によって相殺されてしまう場合がある。これらの複合キャリアの固有抵抗は、前述の現像効率に関連する利点を実現するには、前記バインダーを含有しないキャリアと同等でなければならないことは理解されるべきである。導電性のカーボンブラックをバインダーに添加することによって、フェライト粒子間の電気伝導を促進することが望ましい場合がある。

#### 【0031】

前記磁気材料の各小片の大きさは比較的均一で、生成される複合キャリア粒子よりも直径が十分に小さいことが好ましい。一般に、前記磁気材料の平均直径は、キャリア粒子の平均粒径の約20%を超えるべきではない。都合のよいことに、これよりずっと低いキャリアに対する磁気成分の平均粒径比を用いることができる。磁気粒子の平均粒径が約 $5\mu\text{m}$ ～ $0.05\mu\text{m}$ である場合に優れた結果が得られる。細分化の度合いが磁気特性に不要な変更を加えたりせず、また、選択されたバインダーの量および性質が十分な強度を生み出すだけでなく、得られるキャリア粒子にも他の望ましい機械的および電気的性質を与えるのであれば、上記範囲よりも小さな粒子を用いることもできる。

#### 【0032】

前記複合物中の磁気材料の濃度は一定でなくてもよい。複合キャリアの固有抵抗が前述のような硬質磁気粒子を表す固有抵抗であるならば、前記粒子中に用い

られる細分化された磁気材料の割合は約20～約90重量%でもよい。

#### 【0033】

1, 000エルステッドの印加フィールドにおける複合キャリアの誘導モーメントは、前記粒子中の磁気材料の濃度に依存する。従って、前記磁気材料の誘導モーメントは、そのような誘導モーメントに対する前記磁気材料のバインダー中での希釈による影響を補償するには、約20 EMU/gmよりも十分に大きくないければならないことは理解されるであろう。例えば、前記複合粒子中の磁気材料の濃度が約50重量%である場合、前記磁気材料の1, 000エルステッドの印加フィールドにおける誘導磁気モーメントは、前記複合粒子にとって最低レベルである20 EMU/gmを達成するには、少なくとも約40 EMU/gmでなければならぬことは理解されるであろう。

#### 【0034】

前記細分化された磁気材料と共に用いられるバインダー材料は、必要とされる機械的および電気的特性を与えるものが選択される。前記バインダー材料は、(1) 磁気材料との接着性がよく、(2) 強くて表面の平滑な粒子の形成を促進させ、そして(3) 好ましくは、前記バインダー材料と併用されるトナー粒子がキャリアと混合されるときに前記トナーとキャリアの間の静電荷の極性と大きさが適切となるように、前記トナー粒子とは摩擦電気特性に関して十分に異なっているべきである。

#### 【0035】

マトリックスは有機でも無機でもよく、例えばガラス、金属、シリコン樹脂などからなるマトリックスが挙げられる。天然若しくは合成ポリマー樹脂または適当な機械的特性を有するそのような樹脂の混合物の如き有機材料が用いられることが好ましい。(このように用いられる樹脂を調製するのに用いることができる) 適当なモノマーの例として、アルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートの如きビニルモノマー、スチレンおよび置換スチレン、およびビニルピリジンの如き塩基性モノマーが挙げられる。これらと、アクリル酸やメタクリル酸のような酸性モノマーの如き他のビニルモノマーとを用いて調製されたコポリマーを用いることができる。都合のよいことに、このようなコポリマーは、ジビニ

ルベンゼン、グリコールジメタクリレート、トリアルリシトラートなどの如き多官能性モノマーを少量含有している。ポリエステル、ポリアミドまたはポリカーボネートの如き縮合ポリマーを用いることもできる。

#### 【0036】

本発明による複合キャリア粒子の調製では、熱を利用して熱可塑性材料を軟らかくしたり、熱硬化性材料を硬化させたり、蒸発乾燥を利用して液状ビヒクルを除去したり、成形、注入成形、押出成形、切断またはせん断において圧力または熱と圧力の両方を用いてキャリア粒子を形成したり、例えばボールミルで粉碎することによってキャリア材料の大きさを適当な粒径にまで小さくしたり、および、シフティング作業によって前記粒子を分類することができる。

#### 【0037】

ある調製法によれば、粉末状の磁気材料をバインダー樹脂の溶液に分散させる。その後、溶媒を揮発させ、得られた固形の塊を粉碎および篩い分けによって細分化することによって適当な大きさのキャリア粒子を生成することができる。別の方法によれば、乳化重合または懸濁重合を用いることによって平滑性と耐用寿命に優れた均一なキャリア粒子が生成される。

#### 【0038】

磁気材料の飽和保磁力とは、誘導磁気モーメントを残留磁気 (remanance) 値から0まで下げるのに必要な最小の外部磁力を意味する。前記飽和保磁力は、外部フィールド内だけでなく、前記材料が磁的に飽和された後、すなわち、前記材料が永久的に磁化された後にも一定に保たれる。本発明のキャリア粒子の飽和保磁力の測定には各種装置および方法を用いることができる。本発明の場合、オハイオ州、ウェスタービルのレークショア・クリオトニックス社から入手可能なレークショア モデル 7300 振動式サンプル磁力計を用いて粉末状の粒子サンプルの飽和保磁力を測定する。磁気フェライト粉末を非磁性ポリマー粉末 (磁気粉末が90重量%、ポリマーが10重量%) を混合する。この混合物を、前記ポリマーの融点よりも高い温度にまで加熱した毛細管に投入し、室温まで冷ます。次に、前記装填された毛細管を前記磁力計のサンプルホルダー内に設置し、外部フィールド (単位: エルステッド) 対誘導磁気 (単位: EMU/g

m) の磁気ヒステリシスループのグラフを作図する。この測定の間、サンプルは  $0 \sim \pm 8,000$  エルステッドの外部フィールドに曝される。

#### 【0039】

現像剤のトナー粒子を適切に帯電させるために、キャリア粒子をコーティングしてもよい。これは、硬質磁気材料と、少量の粉末樹脂、例えば前記材料と前記樹脂の総重量に対して約0.05～約3.0重量%の前記樹脂との乾燥混合物を形成し、この混合物を加熱して前記樹脂を溶融させることによって行われる。そのような低濃度の樹脂が、磁気粒子の表面上に、薄いまたは不連続な樹脂の層を形成する。

#### 【0040】

硬質磁気材料中の多価金属イオンの存在はキャリア粒子の導電性の向上を狙ったものであるが、キャリア粒子上の樹脂の層は、粒子の大部分が好適に導電性を帯びたままで見られるぐらい十分に薄くなければならない。この樹脂の層は、各粒子上の剥き出しの硬質磁気材料の箇所が導電的な接触を可能にしているという理由から、不連続であることが好ましい。

#### 【0041】

硬質磁気キャリア粒子をコーティングするものとして各種樹脂材料を用いることができる。その例として、米国特許第3,795,617号、3,795,618号および4,076,857号に記載されているものが挙げられる。これらの特許の教示は、すべて本願明細書に引用される。樹脂の選択は、対象となるトナーと密接に関係する、その摩擦電気依存する。正に帯電することが望まれるトナーと共に用いられる場合、キャリアをコーティングするのに好ましい樹脂としては、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリ(フッ化ビニリデン)およびポリ(フッ化ビニリデン-共-テトラフルオロエチレン)の如きフルオロカーボンポリマーが挙げられる。負に帯電することが望まれるトナーと共に用いられる場合、キャリアをコーティングするのに好ましい樹脂としては、シリコーン樹脂だけでなく、ポリ(フッ化ビニリデン)とポリメチルメタクリレートの混合物の如き樹脂同士の混合物が挙げられる。このようなコーティングに好適な各種ポリマーは、米国特許第5,512,403号にも記載されている。前記特許の教示

は、すべて本願明細書に引用される。

#### 【0042】

現像剤は、キャリア粒子とトナー粒子とを好適な濃度で混合することによって形成される。本発明の現像剤には、高濃度のトナーを用いることができる。従って、本発明の現像剤は、前記現像剤の総重量に対して、約70～99重量%のキャリアおよび約30～1重量%のトナーを含有することが好ましく、約75～99重量%のキャリアおよび約25～1重量%のトナーを含有することがさらに好ましい。

#### 【0043】

本発明のトナー成分は、着色されていてもよい粉末状の樹脂でもよい。通常、それは、樹脂と、着色剤すなわち染料または顔料と、当該技術分野において公知である任意の他の所望の添加物とを、ピグメントフラッシュ（ピグメントプレスケーキと当該技術分野において公知の樹脂との特殊な混合物）または顔料-樹脂マスターバッチのいずれかの形態で混合することによって調製される。不透明度の低い現像像が所望される場合、着色剤を添加する必要は全くない。しかしながら、着色剤を添加する方が一般的であり、その着色剤は、原則として、カラーインデックスIおよびII巻、第2版に記載されている材料のいずれでもよい。カーボンブラックが特に有用である。着色剤の量は広範囲に亘っていてもよく、例えばトナー成分の約3～約20重量%である。複数の着色剤を組み合わせることもできる。

#### 【0044】

樹脂と着色剤の混合物を加熱および粉碎することによって着色剤と他の添加物とを樹脂中に分散させる。この塊を冷却し、より小さな塊へと粉碎してから微粉砕する。得られたトナー粒子の粒径は約0.5～約25 $\mu\text{m}$ 、平均粒径は約1～約16 $\mu\text{m}$ の範囲に亘る。キャリアのトナー粒子に対する平均粒径比は、約15:1～約1:1の範囲にあることが好ましい。しかしながら、50:1といった高いキャリア対トナー平均粒径比が有用である。

#### 【0045】

トナー樹脂は、例えば、米国特許第4,076,857号に記載されているよ

うな天然および合成樹脂並びに改質天然樹脂といった各種材料から選択すること  
ができる。特に有用なのは、米国特許第3, 938, 992号および3, 941  
, 898号に記載されている架橋ポリマーである。スチレンまたは低級アルキル  
スチレンと、アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートの如きアクリ  
ルモノマーとの架橋または非架橋共重合体が特に有用である。さらに、ポリエス  
テルの如き縮合ポリマーも有用である。トナー樹脂として好適に用いられる多数  
のポリマーが米国特許第4, 833, 060号で紹介されている。米国特許第3  
, 938, 992号、3, 941, 898号、4, 076, 857号および4,  
833, 060号の教示は、すべて本願明細書に引用される。

#### 【0046】

トナーの形状は、粉碎されたトナーの場合のように不揃いでもよいし、球形で  
もよい。球形のトナーは、溶媒中のトナー樹脂の溶液を噴霧乾燥させることによ  
って得られる。あるいは、球形粒子は、ジェイ・ウゲルスタッドに対して197  
9年9月5日に発行された欧州特許第3905号に記載されているポリマービー  
ズ膨張法、並びに、先に引用された米国特許第4, 833, 060号に記載され  
ている方法の如き懸濁重合によって調製することができる。

#### 【0047】

また、トナーには、電荷制御剤やブロッキング防止剤の如き、当該技術分野に  
おいて周知であるようなその他の成分が少量含有されていてもよい。特に有用な  
電荷制御剤は、米国特許第3, 893, 935号および4, 206, 064号並  
びに英国特許第1, 501, 065号に記載されている。これらの特許の教示は  
、すべて本願明細書に引用される。また、リサーチ・ディスクロージャー、No  
. 21030、210巻、1981年10月（インダストリー オポチュニティ  
ーズ社発行、ホームウェル、ハバント、ハンプシャー、PO9 1EF、英国）  
に記載されているような第4級アンモニウム塩電荷剤も有用である。

#### 【0048】

本発明の方法の実施態様では、回転磁気コアと、外部非磁性シエルと、前述の  
単成分または2成分乾式現像剤とからなる磁気ブラシ現像装置に静電像を接触さ  
せる。このようにして現像される静電像は、光レセプターの像に合わせた光伝導



減衰、または、誘電記録素子の表面への像に合わせた電荷像の適用の如き様々な方法によって形成することができる。高速電子写真式コピー装置の場合のように光レセプターが用いられる場合、静電像を修正するためにハーフトンスクリーニングを用いることができるが、スクリーニングと本発明の方法に従った現象との組み合わせによって、高いDmaxと優れた階調範囲を示す高品質の像が生成される。光レセプターを一体型ハーフトンスクリーンと共に用いる方法を含む代表的なスクリーニング法は、米国特許第4,385,823号に記載されている。

#### 【0049】

本発明による磁気キャリア粒子からなる現象剤が米国特許第4,473,029号に記載されている装置の如き装置で用いられた場合、米国特許第4,473,029号で用いられているような慣用の磁気フェライト材料が磁気ブラシと光導電性フィルムとの電圧差が同じ条件下で操作された場合に比べて、現象効率の飛躍的な向上を示すことがある。例えば、前述の多価金属イオンの存在以外はすべての点においてほぼ同じである慣用のストロンチウムフェライトキャリア粒子の性能を本発明のキャリア粒子と比較した場合、他のすべての現象条件は同じままで、現象効率を少なくとも約50%から好ましくは最大100%あるいは200%まで高めることができる。このように、本発明によるキャリア粒子を用いることによって、電圧差、静電潜像を形成する際に用いられる露光エネルギーおよび現象速度の如き操作条件は、最適な条件および結果を得る上で、いずれも多様であつてもよい。

#### 【0050】

##### 【実施例】

本発明を以下の実施例によって詳しく説明する。

#### 【0051】

好ましい実施態様の詳細な説明

以下の実施例において、特にことわりが無い限り、すべての「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を意味し、温度は摂氏(℃)で示されるものとする。

## 【0052】

## 実施例1~4

Ti<sup>4+</sup>でドーブされたストロンチウムフェライトキャリアの調製

ストロンチウムフェライト磁気キャリアのドーブされていない前駆体混合物は、初めに、以下の方法で調製される。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSrCO<sub>3</sub>（モル比：5：7：1）のスラリーを、301.17gのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末（α相-KFH-NAグレード、日本の戸田工業社製）、48.83gのSrCO<sub>3</sub>粉末（ジョージア州、カータースヴィルにあるケミカルプロダクツ社製のタイプD）および350gのバインダー水溶液を、250mlのガラス瓶に投入することによって調製する。前記バインダー溶液は、3.94重量%のアラビアゴムと0.33重量%のアンモニウムポリメタクリレートとを含有する溶液を得るのに十分な秤量のアラビアゴム（ニューヨーク州、ロチェスターにあるイーストマンコダック社製のアカシアパウダー）とアンモニウムポリメタクリレート（マサチューセッツ州、レキシントンにあるダブリュ・アール・グレース社製のDAXAD32）とを添加することによって調製される。その後、得られたスラリーのpHを濃縮NH<sub>4</sub>OHで約8~9の値に調整する。

## 【0053】

実施例1~4の場合、上記ストロンチウムフェライト前駆体混合物を、TiO<sub>2</sub>粉末（デグussa社 P25-Lot PIS-13A7）を源として用いたTi<sup>4+</sup>イオンでドーブするが、この場合、前記Ti<sup>4+</sup>イオンを鉄またはストロンチウムの化学量論の結晶格子に意図的に置換導入させることはない。各実施例では、表Iに示される秤量のTiO<sub>2</sub>粉末を乾燥粉末として100部の前記ストロンチウムフェライト前駆体混合物に添加し、両者を混合する。表Iには式SrFe<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>19</sub>中のxの値も示されている。

## 【0054】

このスラリーに大きさが1mmのケイ酸ジルコニウムメディアビーズを300ml添加し、得られた混合物をロールミルで少なくとも24時間粉碎する。得られた粉碎物を、デンマーク、コペンハーゲンにあるニロアトマイザー社製のポータブル型の、実験室用噴霧乾燥機に搭載されて少なくとも16,000回転／

分 (rpm) の速度で動作する回転噴霧器に投入する。前記噴霧乾燥機によって乾燥生成物 (「未加工のビーズ」) が生成され、これはサイクロンで集塵される。

#### 【0055】

前記未加工のビーズの焼成は、前記未加工のビーズをアルミナ製のトレイに設置し、これを高温の箱形の炉に入れることによって行われる。前記炉の温度を500℃まで7℃/分の速度で上昇させ、500℃の温度で1時間保持することによって、前記未加工のビーズのバインダー成分を燃え尽きさせる。その後、前記炉の温度を5℃/分の速度で最終焼成温度まで上昇させる。前記炉を1,250℃の焼成温度で10時間保持した後、自然に任せて (すなわち、「自由降下」によって) 室温まで冷まさせる。焼成された投入物を乳鉢と乳棒で解凝集し、20メッシュの篩いで篩い分けることによって、Ti<sup>4+</sup>多価金属イオンでドーブされたストロンチウムフェライトキャリア粒子が得られる。

#### 【0056】

得られた各キャリアについて測定された固有抵抗を以下の表Iに示す。静電固有抵抗は、円筒形の電気的セルを用いて測定される。用いられるセルは内部に円筒形の室を有しており、前記室は前記電池の中心線と同軸である。前記セルは2つの部分、すなわち、内部に電極ピストンが同心円状に設置され、かつ、前記円筒の中心線に平行に並べられている上部と、電極基部を有する下部とで構成される。前記上部と前記下部とが連結されることによって前記セル全体の円筒状の形状が形成される。前記上部内のピストンの円形の底面と、前記下部の円形の基部とが、前記電池内の円筒形の室の両端を規定する。前記ピストンは、前記円筒から外側に向かって放射状的に伸びている小さなレバーによって、前記セルの中心線に沿って下向きに駆動および伸張させることができる。前記セルの下部の基部の内部には、中心に小型の電極が設置されている。前記上部内のピストンはそれ自体が電極であり、逆極の電極を形成する。前記セルを用いるには、約2.00gの試験対象のキャリアを、前記電極と接触している円筒形の金属製基部の上に設置する。前記セルの上部を下部の電極基部の上に載せ、位置合わせをする。前記解除レバーを下げると、前記上部からピストン電極が下がってゆき、前記粉末と接触する。前記粉末の深さは、0.04インチの間隔が空くように前記セルの

上部を物理的に回転させることによって調節される。平均固有抵抗 ( $\Omega \text{ cm}$ ) は、10 ~ 250 ボルトの範囲の3つの印加電圧について、ケイスリー モデル 616 電流計 (オハイオ州、クリーブランドにあるケイスリー社製) を用いて、前記セル内を流れる電流を測定することによって求められる。固有抵抗は、オームの法則を用いて求められる。

#### 【0057】

各実施例では、得られたドーブされたキャリアを用いて、米国特許第4, 833, 060号に記載されているように実質的に調製されたイエローポリエステル トナーを用いた2成分現像剤が調製される。前記特許の教示は、すべて本願明細書に引用される。前記現像剤は、各キャリアと上記トナーとを約6重量%のトナー濃度 (TC) を用いて混合することによって調製される (TCの実測値を表Iに示す)。各実施例では、電荷対質量比 ( $q/m$ ) が測定され、得られた測定値も表Iに示される。

#### 【0058】

トナー  $q/m$  比を測定するには、まず、トナーとキャリア粒子を混合して現像剤混合物を形成する。トナー電荷 ( $q/m$ ) は、以下に説明される「運動期間」を経た後に、以下に説明される「MECCA」装置内でマイクロクーロン/グラム ( $\mu \text{C/g}$ ) の単位で測定される。

#### 【0059】

第1の運動期間では、4~7グラム分の現像剤を4ドラムのガラス製ねじ口びんに投入し、このびんに蓋をし、そして約2ヘルツ (Hz)、最大振幅約11 cmの条件下で2分間「手首運動型」ロボットシェーカを作動させてこのびんを振動させることによって前記現像剤を激しく振動させて、摩擦電気を帯電させる。このとき得られる電荷は、一般に、「新生 (fresh)」電荷と呼ばれる。

#### 【0060】

実施例1~4で引き合いに出される電荷レベルは、前記トナーが回転コア磁気ブラシの上でさらに10分間の第2の運動期間を経ることによって得られる。前記ロボットシェーカから回収されるようなびんが前記ブラシに固定されている間、前記磁気コアが2, 000 rpmで回転することによって、エレクトログラフ

処理における前記現像剤の実際の使用状態に近づく。このように、前記現像剤は、まるで磁気ブラシの上に直接存在しているかのように運動させられるが、びんに入れているので減ることは全くない。この運動の後のトナーの電荷レベルは、以下の表では「10分BB」と示される。

## 【0061】

トナー  $q/m$  比は、空間を置いて平行に配置された2枚の電極板からなるMECCA装置で測定されるが、前記2枚の電極板は、現像剤のサンプルに電界と磁界の両方を印加することによって、電界と磁界が組み合わさった影響で前記混合物の2つの成分、すなわちキャリア粒子とトナー粒子、とを分離させることができる。0.100gの現像剤混合物のサンプルを、下の方の金属板の上に設置する。次に、このサンプルに、前記2枚の電極板の間で30秒間、60Hzの磁界と2,000ボルトの電位とを受けさせて、現像剤を攪拌させる。電界と磁界が組み合わさった影響を受けてキャリア粒子からトナー粒子が放出され、放出されたトナー粒子は上の方の電極板に引き付けられて、その上に沈着するが、磁気キャリア粒子の方は下の方の電極板に留まったままである。電位計によって、上の方の電極板に沈着したトナーの累積電荷が測定される。マイクロクーロン/グラム ( $\mu C/g$ ) 単位で表されるトナーの  $q/m$  比は、上の方の電極板から回収した沈着トナーの質量で前記累積電荷を割ることによって計算される。

## 【0062】

【表1】

表I

1. 250℃におけるTiO <sub>2</sub> の添加					
実施例	x	TiO <sub>2</sub> 濃度	固有抵抗	10分 q/m	TC
No.		p p h	Ω c m	μ C/g	重量%
1	0.035	0.25	3.1×10 <sup>8</sup>	-51.0	6.1
2	0.069	0.5	4.3×10 <sup>7</sup>	-48.3	6.0
3	0.138	1.0	8.2×10 <sup>6</sup>	-51.7	6.0
4	0.272	2.0	1.7×10 <sup>7</sup>	-21.2	6.0

表Iから分かるように、静電固有抵抗は、実施例1～4において約2桁分下がっている。トナーの $q/m$ 値も $TiO_2$ 濃度と共に減少していることが示されている。

### 【0063】

#### 比較例A

比較例Aでは、市販の $SrFe_{12}O_{19}$ 硬質フェライトキャリアの静電固有抵抗と摩擦電気特性とを実施例1～4で説明した分析方法に従って測定し、実施例1～4で得られた結果と比較する。市販のキャリアは、インディアナ州、ValparaisoにあるPOWDERTECH製の $SrFe_{12}O_{19}$ 硬質フェライトである。このキャリアを用いて、実施例1～4で説明したのと同じトナーを含む現像剤を調製する。前記キャリアについて測定された固有抵抗は $2.0 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$ であり、トナー $q/m$ は $-71.1 \mu\text{C/g}$ であり、TCは6.3重量%である。これらのデータは、慣用の硬質フェライト材料の特性を示している。

### 【0064】

#### 比較例B

比較例Bでは、ランタンでドーブされた市販の $SrFe_{12}O_{19}$ 硬質フェライトキャリアの静電固有抵抗と摩擦電気特性とを実施例1～4で説明した分析方法に従って測定し、実施例1～4で得られた結果と比較する。前記キャリアには約2.8重量%のランタンが含有されており、先に教示が本願明細書に引用された米国特許第4,764,445号に実質的に従って調製される。このキャリアを用いて、実施例1～4で説明したのと同じトナーを含む現像剤を調製する。前記キャリアについて測定された固有抵抗は $5.0 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ であり、トナー $q/m$  (10分BB)は $-70.5 \mu\text{C/g}$ であり、TCは6.4重量%である。比較例Aと比較した結果は、慣用のストロンチウムフェライトキャリアと慣用のランタン含有ストロンチウムフェライトキャリアの間の固有抵抗の範囲を示している。

### 【0065】

#### 実施例5～8

$Ge^{4+}$ でドーブされたストロンチウムフェライト磁気キャリアの調製

実施例5～8では、以下の点を除いて、実施例1～4の手順を実質的に繰り返す。実施例1～4で説明したようにして調製されたストロンチウムフェライト前駆体混合物を、二酸化ゲルマニウム粉末（オクラホマ州、QuapauにあるEagle Picher Industries社製）を源として用いた $\text{Ge}^{4+}$ でドーブする。各実施例では、表IIに示される秤量の粉末を乾燥粉末として100部の実施例1～4に従って調製された前駆体混合物に添加し、両者を混合する。実施例1～4と同じようにして粉碎および噴霧乾燥した後、得られた混合物をアルミナトレイに設置し、1,250℃の高温箱型炉で焼し、その温度で10時間保持した後に、前記炉を冷ますと、 $\text{Ge}^{4+}$ でドーブされたストロンチウムフェライトキャリアが得られる。得られた各キャリアについて測定された固有抵抗を以下の表IIに示す。表IIには式 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Ge}_x\text{O}_{19}$ 中の $x$ の値も示されている。

[0066]

各実施例では、得られたドーブされたキャリアを用いて、実施例1～4と同じようにして2成分現像剤が調製される。各実施例では、電荷対質量比( $q/m$ )が測定され、得られた測定値も表IIに示される。

[0067]

[表2]

表II

実施例	x	1,250℃における $\text{Ge}^{4+}$ の添加			TC
		$\text{GeO}_2$ 濃度	固有抵抗	10分 $q/m$	
No.		p p h	$\Omega \text{ cm}$	$\mu \text{ C/g}$	重量%
5	0.027	0.25	$2.0 \times 10^8$	-49.6	6.6
6	0.053	0.5	$1.1 \times 10^8$	-55.2	6.6
7	0.106	1.0	$9.5 \times 10^6$	-58.9	6.3
8	0.158	1.5	$3.4 \times 10^6$	-38.5	6.0

表IIから分かるように、静電固有抵抗は、実施例5～8で添加された $\text{GeO}_2$ の範囲では約2桁分下がっている。

## 【0068】

## 実施例9～12

Zr<sup>4+</sup>でドーブされたストロンチウムフェライト磁気キャリアの調製

実施例9～12では、以下の点を除いて、実施例1～4の手順を実質的に繰り返す。実施例1～4で説明したようにして調製されたストロンチウムフェライト前駆体混合物を、ヒュームドZrO<sub>2</sub>を源として用いてZr<sup>4+</sup>でドーブする。このZrO<sub>2</sub>はドイツのデグッサ社から得られる。各実施例では、表IIIに示される秤量のヒュームドZrO<sub>2</sub>粉末を乾燥粉末として100部の前記前駆体混合物に添加し、両者を混合する。実施例1～4と同じようにして粉碎および噴霧乾燥した後、得られた混合物をアルミナトレイに設置し、1,250℃で10時間焼成した後に、前記炉を冷ますと、Zr<sup>4+</sup>でドーブされたキャリアが得られる。得られた各キャリアについて測定された固有抵抗を以下の表IIIに示す。表IIIには式SrFe<sub>12-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>19</sub>中のxの値も示されている。

## 【0069】

各実施例では、得られたドーブされたキャリアを用いて、実施例1～4と同じようにして2成分現像剤が調製される。各実施例では、電荷対質量比(q/m)が測定され、得られた測定値も表IIIに示される。

## 【0070】

【表3】

表III

実施例	x	1, 250℃におけるZr <sup>4+</sup> の添加			TC
		ZrO <sub>2</sub> 濃度	固有抵抗	10分 q/m	
No.		p p h	Ω c m	μ C / g	重量%
9	0.023	0.25	2.6×10 <sup>9</sup>	-70.6	6.4
10	0.045	0.5	5.9×10 <sup>8</sup>	-67.0	6.3
11	0.090	1.0	9.4×10 <sup>6</sup>	-70.9	6.4
12	0.178	2.0	3.8×10 <sup>5</sup>	-82.0	6.0

表IIIから分かるように、静電固有抵抗は、実施例9～12の範囲では約3桁



分下がっている。

【0071】

実施例13～20

$\text{Sn}^{4+}$ でドーブされたストロンチウムフェライト磁気キャリアの調製

実施例13～20では、以下の点を除いて、実施例1～4の手順が実質的に繰り返される。実施例1～4で説明したようにして調製されたストロンチウムフェライト前駆体混合物を、ニューハンプシャー州、SeabrookにあるAESAR (Johnson Matthey, Inc.) から入手された $\text{SnC}_2\text{O}_4$ を源として用いて $\text{Sn}^{4+}$ でドーブする。各実施例では、表IVおよびVに示されるような量の $\text{SnO}_2$ を得るのに十分な秤量の $\text{SnC}_2\text{O}_4$ を乾燥粉末として100部の前記前駆体混合物に添加し、両者を混合する。粉碎および噴霧乾燥した後、得られた混合物をアルミナトレイに設置し、1,250℃(実施例13～16)および1,300℃(実施例17～20)で10時間か焼した後に、前記炉を冷ますと、 $\text{Sn}^{4+}$ でドーブされたキャリアが得られる。得られた各キャリアについて測定された固有抵抗を以下の表IVおよびVに示す。表IVおよびVには式 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ 中の $x$ の値も示されている。

【0072】

実施例13～16では、得られたドーブされたキャリアを用いて、実施例1～4と同じようにして2成分現像剤を調製する。実施例13～16では、電荷対質量比( $q/m$ )が測定され、得られた測定値も表IVおよびVに示される。実施例17～20では、2成分現像剤は評価されない。

【0073】

【表4】

表IV

1. 250℃におけるSn <sup>4+</sup> の添加					
実施例	x	SnO <sub>2</sub> 濃度	固有抵抗	10分 q/m	TC
No.		p p h	Ω c m	μ C / g	重量%
13	0.018	0.25	$2.9 \times 10^9$	-78.6	6.3
14	0.037	0.5	$6.4 \times 10^7$	-89.1	6.2
15	0.073	1.0	$1.6 \times 10^6$	-95.7	6.3
16	0.146	2.0	$8.8 \times 10^5$	-82.3	6.1

【0074】

【表5】

表V

1. 300℃におけるSn <sup>4+</sup> の添加				
実施例	x	SnO <sub>2</sub> 濃度	固有抵抗	
No.		p p h	Ω c m	
17	0.018	0.25	$9.7 \times 10^8$	
18	0.037	0.5	$4.5 \times 10^8$	
19	0.073	1.0	$2.7 \times 10^6$	
20	0.146	2.0	$3.9 \times 10^5$	

表IVおよびVのデータの比較によって、焼成温度は、キャリアの固有抵抗を決定する際の重要な要素ではないらしいことが示される。これは、添加カチオンが格子に均一に取り込まれるというしきい値温度と一致している。

【0075】

実施例21～32

Si<sup>4+</sup>でドーブされたストロンチウムフェライト磁気キャリアの調製

実施例21～32では、以下の点を除いて、実施例1～4の手順が実質的に繰り返される。実施例1～4で説明したようにして調製されたストロンチウムフェライト前駆体混合物を、アンモニウム安定化コロイドシリカ溶液（イリノイ州、

Tuscolaにあるカボット社から入手された17重量%の $\text{SiO}_2$ であるCabosphere A-2095(級)を源として用いて $\text{Si}^{4+}$ でドーブする。各実施例では、表VIに示されるような量の $\text{SiO}_2$ を得るのに十分な秤量のシリカ溶液を100部の前記ストロンチウムフェライト前駆体混合物に添加し、混合する。実施例1~4と同じ様にして粉碎および噴霧乾燥した後、得られた混合物をアルミナトレイに設置し、表VIに示されるように1, 150~1, 300℃の高温箱型炉で焼成し、この温度で10時間保持した後、前記炉を冷ますと、 $\text{Si}^{4+}$ でドーブされたキャリアが得られる。得られた各キャリアについて測定された固有抵抗を以下の表VIに示す。表VIには式 $\text{SrFe}_{12-x}\text{Si}_x\text{O}_{19}$ 中のxの値も示されている。

#### 【0076】

各実施例では、得られたドーブされたキャリアを用いて、トナーが約10重量%（実際量は表VIに示される）である現像剤が得られるように前記ブレンドを調整する以外は実施例1~4と同じようにして2成分現像剤を調製する。各実施例では、電荷対質量比（ $q/m$ ）が測定され、得られた測定値も表VIに示される。

#### 【0077】

#### 【表6】

表VI

実施 例 No	様々な焼成温度における $\text{Si}^{4+}$ の添加および $\text{Si}^{4+}$ の量					
	x	$\text{SiO}_2$	焼成温度	固有抵抗	10分	TC
		濃度			q/m	
		p p h	°C	Ω c m	μ C / g	重量%
21	0.031	0.18	1,150	$2.6 \times 10^9$	-60.5	10.4
22	0.031	0.18	1,200	$9.1 \times 10^8$	-73.5	10.2
23	0.031	0.18	1,250	$3.9 \times 10^8$	-74.6	10.4
24	0.031	0.18	1,300	$7.2 \times 10^7$	-80.5	10.2
25	0.053	0.30	1,150	$1.2 \times 10^9$	-55.6	10.1
26	0.053	0.30	1,200	$7.7 \times 10^8$	-58.6	10.5
27	0.053	0.30	1,250	$9.6 \times 10^8$	-70.7	10.5
28	0.053	0.30	1,300	$3.3 \times 10^7$	-77.9	10.3
29	0.071	0.40	1,150	$2.3 \times 10^9$	-63.7	10.6
30	0.071	0.40	1,200	$3.4 \times 10^8$	-72.1	10.0
31	0.071	0.40	1,250	$4.4 \times 10^8$	-76.4	10.3
32	0.071	0.40	1,300	$3.9 \times 10^8$	-76.1	10.2

先に実施例13～20で示したように、焼成温度は、得られるキャリアの固有抵抗に影響を及ぼさないとされる。1,150℃での焼成、1,200℃での焼成および1,250℃での焼成は、いずれも、シリカの量に関して同様な傾向を示している。1,300℃での焼成は、他のそれよりも低い温度での焼成と比べて、ある程度導電率を高めていることが示されている。前述の実施例の一部と比較して、電荷対質量値は、添加物の量と共に増加する傾向があることが示されている。

【0078】

実施例33～36

$\text{Ta}^{5+}$  でドーブされたストロンチウムフェライト磁気キャリアの調製

実施例33～36では、以下の点を除いて、実施例1～4の手順が実質的に繰り返される。(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末をスウェーデンのMEROX社から入手する以外は) 実施例1～4で説明したようにして調製されたストロンチウムフェライト前駆体混合物を、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末(光学グレード、ペンシルバニア州、Boyetow

nにあるカボット社から入手可能)を源として用いて $Ta^{5+}$ でドーブする。各実施例では、表VIIに示されるような秤量の $Ta_2O_5$ 粉末を乾燥粉末として100部の前記前駆体混合物に添加し、両者を混合する。実施例1~4と同じ様にし、粉碎および噴霧乾燥した後、得られた混合物をアルミナトレーに設置し、1,250℃の高温箱型炉で10時間か焼した後、前記炉を冷やすと、 $Ta^{5+}$ でドーブされたストロンチウムフェライトキャリアが得られる。得られた各キャリアについて測定された固有抵抗を以下の表VIIに示す。表VIIには式 $SrFe_{1-x}Ta_xO_{3-y}$ 中のxの値も示されている。実施例1~4の場合、得られたキャリアは2成分現像剤に混入されていない。

【0079】

【表7】

表VII

1, 250℃における $Ta^{5+}$ の添加			
実施例	x	$Ta_2O_5$ 濃度	固有抵抗
No.		<u>pph</u>	<u>Ωcm</u>
33	0.025	0.5	$1.2 \times 10^9$
34	0.050	1.0	$4.6 \times 10^7$
35	0.125	2.5	$3.3 \times 10^7$
36	0.247	5.0	$8.8 \times 10^7$

【0080】

実施例37~40

$Ge^{4+}$ でドーブされたストロンチウムフェライト磁気キャリアのエレクトログラフ処理における使用

先に教示全体を本願明細書に引用した米国特許第4,473,029号に記載されているようなエレクトログラフ装置が本実施例では用いられる。放電面積現像装置が用いられる。前記装置は2つの静電プローブを備えており、その1つが磁気ブラシ現像装置の前に、もう1つが前記装置の後ろに設置されており、有機

光導電性フィルム上で静電像を現像する前と後の前記光導電性フィルムの電圧を測定する。前記光導電体の電圧は-550ボルトに設定され、磁気ブラシは-490ボルトに維持されるので、総定常偏差は+60ボルトとなる。シエルと光導電体とを0.020インチの間隔を空けて設置し、コアを時計回りに1,000rpmの速度で回転させ、シエルを反時計回りに15rpmの速度で回転させる。荷電装置によって、前記光導電体が2インチ/秒の速度で移動するように設定し、現像領域では5インチ/秒の速度で移動するように設定する。ナップ密度は0.24g/in<sup>2</sup>である。実施例37~40で用いられるキャリア粒子およびトナーは、それぞれ、上記実施例5~8で調製されたものである。帯電およびステッピング密度ターゲットに露光後の前記光導電体の電圧は現像後に前記第1のプロープによって測定され、現像領域における前記光導電体フィルムの電圧は前記第2のプロープによって測定される。高密度領域の現像効率、前記光導電体の露光前と露光後の電圧を比較することによって計算される。現像後、前記光導電性フィルムの電荷を測定し、各実施例について現像効率を計算し、表VIIに示す。

【0081】

【表8】

表VII

Ge<sup>4+</sup>でドーピングされたSrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>キャリアを用いて得られる現像効率

実施例	x	Ge <sup>4+</sup> 濃度	相対現像効率
No.		p p h	
38	0.027	0.25	2.08
39	0.053	0.50	2.68
40	0.106	1.0	2.43
41	0.158	1.5	3.49
比較例C	0.0	0.0	1.00

【0082】

現像効率は、現像領域における光レセプターのトナーによる現像の前と後の

電位差を、現像前の前記光レセプターの電位差で割った比率として規定される。  
例えば、負に帯電したトナーが用いられる放電面積現像構成の場合、光導電体フィルムが-100Vで磁気ブラシが-500Vである場合、現像前の電位差は400Vである。現像中に負のトナー粒子が沈着して像領域内の前記フィルムの電圧が-200~-300V下がる場合、そのときの現像効率は200V/400V、すなわち50%である。相対現像効率(Re1 DE)は、任意の実施例について測定された現像効率の、 $Ge^{4+}$ 多価金属イオンでドーブされていない以外とは同じであるキャリアを用いる(後述の)比較例Cで用いられる現像剤の現像効率に対する比率として計算される。

#### 【0083】

##### 比較例C

比較例Aで説明した市販の $SrFe_{12}O_{19}$ 硬質フェライトキャリアをキャリア材料として用いる以外は、実施例37を繰り返す。トナー濃度および電荷を含む他のすべての条件は同じである。現像効率は15.5%であり、相対現像効率は、上記実施例37~40で説明した現像効率の定義に基づく1.00である。

#### 【0084】

前述の多価金属イオンで置換された磁鉛鉛フェライトと一般に呼ばれるバリウム含有フェライトおよび鉛含有フェライトは、エレクトログラフキャリア材料として用いられた場合に同じ様な結果が得られることが期待される。

#### 【0085】

本願明細書で用いられる「エレクトログラフイー」および「エレクトログラフィック」という用語は、表面に形成された静電電荷パターンを露光有りまたは無しで現像するという像形成処理をも包含する広義な用語であるため、電子写真術および他の同様の処理も包含される。

#### 【0086】

好ましい実施態様を詳細に検討しながら本発明をかなり詳しく説明してきたが、このような実施態様に、本発明の適用範囲内で、変更および修正を加えることができることは理解されるべきである。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/15421
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : G03G 13/22, 9/10 US CL : 430/105.1, 108.1, 108.3, 108.6; 252/62.63 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 430/106.1, 108.1, 108.3, 108.6; 252/62.63 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base used, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,985,767 A (YOERGER et al.) 23 November 1999 (23.11.1998), claim 8, examples.	1-62
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "X" document reflecting the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "T" document which may throw doubts on priority claim(s) in which is cited to establish the prior art date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "A" document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "C" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step unless the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step unless the document is considered with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 July 2001 (31.07.2001) Name and mailing address of the ISA/US Communication of Parents and Transmitters Int. PCT Washington, D.C. 20521 Parsable No. (703) 305-3230		Date of mailing of the international search report 28 AUG 2001 Authorized officer Nam X. Nguyen Telephone No. 703-308-2351 DEBORAH THOMAS PARALEGAL SPECIALIST

Form PCT/ISA/510 (second sheet) (July 1998)



---

フロントページの続き

(81)指定国 OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, S N, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CR, CZ, DM, DZ, EE, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW